

Avaliação do processo de codigestão anaeróbia de lodo de tanques de criação de jacarés

Evaluation of the anaerobic digestion process of sludge from tanks used to raise alligators commercially

**Danilo Morais Itokagi*, Kenitin de Souza Ribeiro,
Vitor Manuel Aleixo, Isabel Matos Fraga**

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso,
campus Cáceres - Prof. Olegário Baldo, Cáceres, MT, Brasil.*

**danilo.itokagi@cas.ifmt.edu.br*

Submetido em 15/08/2019; Versão revisada em 02/02/2020; Aceito em 11/02/2020

Resumo

Neste trabalho avaliou-se o processo de digestão anaeróbia de lodo proveniente de tanques de criação de jacarés (LTJ), na presença de lodo de caixa de gordura (LCG) como co-substrato. Este último foi adicionado a mistura de rejeitos nas proporções mássicas de 0,00, 1,25, 5,00 e 10,00%. Os dados indicaram, ao nível de 5% de significância, que os experimentos em que houve adição de LCG nas proporções de 5,00 e 10,00%, produziram maior volume cumulativo de biogás inflamável (VCB), em relação ao conjunto de experimentos controle, com 0,00% de LCG. Os resultados foram de 8216, 10246, 12028 e 11665 mL, respectivamente. Para o parâmetro potencial de produção de biogás inflamável (PPB), somente os experimentos realizados na proporção de 5,00% apresentaram valores estatisticamente maiores, ao nível de 5% de significância, em relação aos experimentos controle. Os valores médios de PPB obtidos foram de 5,12, 6,27, 6,99 e 6,34 mL/dia/g de sólidos voláteis, respectivamente. Em outra batelada de experimentos, executados na proporção de 0, 10, 20 e 50% de LCG, foram obtidos menores valores de VCB, devido a efeitos negativos provocado por elevado pH.

Palavras-chaves: biodigestão anaeróbia; lodo de caixa de gordura; rejeitos orgânicos.

Abstract

In this work the anaerobic digestion of sludge waste originated from tanks used to raise alligators commercially (LTJ), was evaluated in the presence of grease trap sludge (LCG) as co-substrate. The later was added to the waste mixture at 0.00, 1.25, 5.00 and 10.00% mass proportion. The data suggested, at 5% significance level, that the experiments performed using LCG co-substrate at 5.00 and 10.00% proportion yielded greater cumulative volume of inflammable biogas, VCB, in relation to the control experiments, which were performed at 0.00% LCG. The VCB results were 8,216, 10,246, 12,028 and 11,665 mL, respectively. For the parameter inflamable biogas production potential, PPB, only the experiments performed at 5.00% LCG presented statistically higher mean value as compared to the control. The PPB values were 5.12, 6.27, 6.99 and 6.34 mL/day/ g of volatile solids, respectively. In another batch of experiments, which were performed at greater LCG mass proportion - 0, 10, 20 and 50% - the VCB values were lower than the previous one because the main substrate, LTJ, collected for this array of experiments, presented higher pH values.

Key-words: Anaerobic biodigestion; grease trap sludge; organic waste

INTRODUÇÃO

O processo de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos biodegradáveis tem duas finalidades: estabilizar a matéria orgânica para disposição final e aproveitar o potencial energético através da geração de biogás. Portanto, a implantação de um sistema digestor pode representar ganhos econômicos e ambientais para estabelecimentos agroindustriais que geram grandes quantidades de rejeitos.

Na digestão anaeróbia da matéria orgânica um conjunto diverso de micro-organismos trabalham juntamente para chegar à geração de biogás. Os gases metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia, (NH_3), são as principais substâncias gasosas presentes no biogás. Os majoritários são o metano (40-75%) e o dióxido de carbono (25-40%) (LORA; VENTURINI, 2012).

Em Cáceres, MT, localiza-se a empresa Croocrijapan, que é uma empresa de criação de jacarés. Os excrementos e restos da ração gerados nos recintos onde ficam estes animais são transportados, através de corrente de água, até tanques sequenciais de tratamento de água, onde ocorre sedimentação de parte destes resíduos. Este lodo depositado no fundo pode ser utilizado como substrato em sistemas de digestão anaeróbia para geração de biogás, aproveitamento energético e estabilização da matéria orgânica, antes da disposição final. Portanto, neste trabalho, um dos objetivos foi gerar dados para avaliar a produção cumulativa de biogás e o potencial de produção de biogás deste tipo de rejeito como substrato majoritário.

Para intensificar a produção de biogás de substratos orgânicos de baixa digestibilidade, e assim, aumentar o rendimento de sistemas anaeróbios, tem-se estudado a incorporação de cossustratos, com alto teor de matéria orgânica, ou seja, com elevada composição de sólidos voláteis (SV), alto conteúdo energético e de alta digestibilidade, no substrato majoritário. Dentre as opções encontram-se os

resíduos ricos em lipídeos (em inglês FOG – fat, oil and grease). Estes apresentam alto conteúdo de carbono e todas as características de um cossustrato citadas anteriormente, e representam sérios problemas ambientais, pois caso não sejam separados, tendem a entupir tubulações da rede coletora de esgotos, além de dificultar a transferência de massa de oxigênio nas estações de tratamento. Portanto, o desvio deste tipo de resíduo para uso em sistemas digestores, implicaria em ganhos econômicos e ambientais.

Na literatura, há vários trabalhos que mostram o efeito positivo da adição de resíduos lipídicos, como os de caixa de gordura de restaurantes comerciais, como cossustratos, na digestão anaeróbia de lodos de estação de tratamento de águas residuárias (GROSSER; NECZAJ, 2016; NOUTSOPOULOS, et.al, 2013; CHAMPAGNE; LI; ANDERSON, 2011; YALCINKAYA; MALINA JR, 2015a e 2015b; CARRERE et. al, 2012).

Por outro lado, nestes trabalhos, mostrou-se também que a adição de resíduos lipídicos além de determinado limite, pode apresentar efeitos contrários, inibitórios, e que condições ótimas devem ser estudadas. Por exemplo, Yalcinkaya e Malina (2015), em sistema digestor semicontínuo, verificou que a adição de cossustrato lipídico (resíduos de caixa de gordura), na proporção de 46% (com base em SV), no substrato de lodo de esgoto municipal, aumentou o potencial de produção de metano de 384 mL CH_4 / g de SV adicionado (0% de cossustrato) para 641 mL CH_4 / g de SV adicionado, porém a adição na proporção de 70% provocou interrupção na produção de biogás. No trabalho de Champagne, Li e Anderson (2011), sem adição de resíduos lipídicos, a produção cumulativa de metano foi de 117 mL / g de SV adicionado. Com adição de 0,2 g e 0,35 g o volume de metano produzido aumentou para 349 e 418 mL / g de SV adicionado, respectivamente. Porém, adições de 0,7 e 1,4 g o volume produzido abaixou para 51,7 e 31,9 mL / g de SV adicionado. Luostarinen, Luste e Sillanpää (2009) trabalhando com sistema semicontínuo e utilizando como substrato lodo gerado em estações de

tratamento de águas residuárias, verificaram que a adição de resíduos de caixa de gordura, provenientes de um estabelecimento de processamento de carnes, aumentou a produção de metano até a proporção de 46% (com base em SV), utilizando taxa de alimentação de carga orgânica de 3,46 Kg / m³ / dia, mas as adições nas proporções de 55 e 71% (com base em SV) não apresentaram efeitos positivos ou diminuíram a produção de metano.

Tendo em vista os dois tipos de rejeitos orgânicos citados, este trabalho visou avaliar a produção cumulativa de biogás (VCB) e o potencial de produção de biogás (PPB), em sistema de digestão anaeróbio, em batelada, do lodo de tanques de jacarés (substrato) isoladamente, como mencionado anteriormente, e com incorporação de lodo de caixa de gordura (rico em lipídeos) do restaurante estudantil do IFMT *campus* Olegário Baldo, como cossustrato, em diferentes proporções mássicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e materiais

Os seguintes reagentes, materiais e instrumentos foram utilizados: CaCl₂.2H₂O (Vetec), H₂SO₄ concentrado (Vetec) e soluções tampões com pH 4,00, 7,00 e 10,00 (Merck), béqueres de 150 mL, cadinhos de porcelana de 50 mL, tecido organza (para retirar excesso de umidade do material coletado), tubos e tampas de PVC de 50, 75 e 100 mm de diâmetro (Multilit), válvula de lâmpião, cola de PVC (Multilit), cola Durepox (Loctite), estufa (FANEM modelo 520), mufla (VRC-MILLENIUM), Centrífuga (Solab modelo SL-700), Termômetro de temperatura ambiente (Termo Higrômetro digital Incoterm) e peagâmetro (Ion pH500).

Coleta do substrato LTJ e do cossustrato LCG

O substrato principal, lodo proveniente de tanques de criação de jacarés, LTJ, foi coletado na empresa CroocriJapan, sediada no município de Cáceres-MT. O cossustrato, lodo de caixa de gordura,

LCG, foi coletado da caixa de gordura do restaurante estudantil do Instituto Federal do Mato Grosso, IFMT *campus* Olegário Baldo. Ambos foram coletados com auxílio de enxada ou cavadeira, depositados em tecido organza, levemente prensados para remoção de excesso de umidade e depositados em baldes plásticos. Os rejeitos, então, foram levados até o laboratório de química, onde foram caracterizados separadamente e após a formação das misturas em diferentes proporções mássicas de LCG. As caracterizações assim como o início de cada batelada de experimentos de biodigestão foram realizados no mesmo dia da coleta.

Caracterizações: pH, sólidos totais, sólidos voláteis e umidade

Foram realizadas medidas de pH de amostras de LTJ e LCG, assim como das misturas formadas entre ambos em diferentes proporções. Também foram realizadas medidas dos substratos após os experimentos de digestão anaeróbia.

A determinação do pH foi realizada de acordo com o método descrito no trabalho de Rezende, Landgraf e Dores-Silva (2013) com adaptações. Pesaram-se 10 gramas de amostra em béquer de 150 mL, adicionou-se 100 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol / L, deixou-se esta mistura em agitação magnética durante 20 minutos e então realizaram-se leituras de pH com utilização de peagâmetro. As análises foram realizadas em duplicata.

Após a coleta, determinaram-se os parâmetros de sólidos totais, sólidos voláteis e umidade para LTJ e LCG. Os valores destes parâmetros para as misturas formadas foram calculados a partir dos resultados obtidos para ambos.

Utilizou-se o procedimento descrito no trabalho de Lemus et. al (2004). Pesou-se um cadinho de porcelana de 50 mL vazio (m_v) e neste adicionaram-se aproximadamente 10,00 gramas de amostra. Anotou-se então o valor da massa do cadinho com a amostra (m_{va}). Em seguida foi transferido para estufa onde permaneceu durante 24 horas a 100 °C. Após este

período, retirou-se o cadinho da estufa para esfriar até temperatura ambiente e, então, realizou-se nova pesagem (m_{cs}). O cadinho com amostra sem umidade foi inserido em uma mufla onde permaneceu durante 2 horas a 550 °C. No final retirou-se o cadinho da mufla, esperou-se cerca de 30 minutos para alcançar temperatura ambiente, e realizou-se a última pesagem (m_{vc}).

Sólidos totais, ST, sólidos voláteis, SV, e umidade foram determinados de acordo com as equações abaixo:

$$ST = \left(\frac{m_{cs} - m_y}{m_{va} - m_y} \right) 100 \% \quad (1)$$

$$SV = \left(\frac{m_{cs} - m_{vc}}{m_{va} - m_y} \right) 100 \% \quad (2)$$

$$umidade = \left(\frac{m_{va} - m_{cs}}{m_{va} - m_y} \right) 100 \% \quad (3)$$

Estas análises foram realizadas em triplicata.

EXPERIMENTOS DE BIODIGESTÃO

Sistema de Biodigestão Anaeróbia

O biodigestor em batelada empregado neste trabalho é similar ao descrito no trabalho de Reis et. al (2009), porém com dimensões menores. Para construção do digestor utilizaram-se 3 tubos de PVC de diferentes diâmetros, 50, 75 e 100 mm. Estes com comprimentos de 40, 40 e 35 cm, respectivamente. Em uma das extremidades de cada um destes foi colado, com cola de PVC, um cap de diâmetro apropriado. Ao tubo maior (de 100 mm) foram adicionados dois caps, um em cada extremidade, porém uma delas foi perfurada com serra copo de 85 mm, para criar um espaço com diâmetro menor do que 100 mm. Assim o tubo intermediário, que seria colocado depois, ficaria melhor alinhado na posição vertical. Perfurou-se o cap

encaixado no tubo de 75 mm e, com utilização de durepox, fixou-se uma válvula de gás (utilizada em lampiões).

Cerca de 400 g de substrato foram pesados no tubo menor (de 50 mm), depois este foi inserido no tubo maior (de 100 mm), ambos com a extremidade superior aberta. No espaço entre o tubo maior e o menor foi adicionado 1,5 L de solução aquosa de ácido sulfúrico (10 mL de H₂SO₄ concentrado / L de solução). Então, inseriu-se o tubo intermediário (de 75 mm) para fechar a extremidade aberta do tubo menor, fechou-se a válvula, marcou-se com pincel de quadro o nível do tubo intermediário e anotou-se o dia e o horário do início do experimento. A figura 1 a seguir mostra um biodigestor construído.

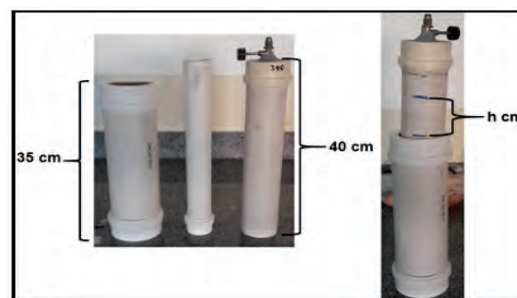


Figura 1: digestores anaeróbios de batelada

O volume de biogás produzido é determinado a partir da mudança de nível do tubo intermediário, que foi acompanhada durante cerca de 40 dias. O cálculo foi feito considerando-se o diâmetro do tubo em cm (7,5) e a medição da variação do nível (h) do tubo intermediário que subia com a geração de biogás, de acordo com a equação a seguir.

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 h \quad (4)$$

Onde:

V: volume de biogás produzido em determinado intervalo de tempo, em mL ou cm³;

d: diâmetro do tubo intermediário, neste caso 7,5 cm.

h: distância entre os níveis inicial e após certo intervalo de tempo de produção de biogás, em cm.

A temperatura ambiente também foi acompanhada em cada determinação de volume de biogás produzido em certo intervalo de tempo. Todos os valores de volume obtidos através da equação 4 foram então corrigidos para condição de temperatura de 20 °C, utilizando-se a equação abaixo, em que se considera pressão atmosférica constante:

$$\frac{V_{\text{corrigido}}}{T_{20}} = \frac{V_{\text{medido}}}{T_{\text{ambiente}}} \quad (5)$$

$$V_{\text{corrigido}} = \frac{V_{\text{medido}}}{T_{\text{ambiente}}} T_{20}$$

Onde:

V_{medido} : volume determinado de acordo com equação 4, em mL.

T_{ambiente} : valor da temperatura ambiente na escala Kelvin (K).

T_{20} : valor da temperatura de 20°C transformado para escala Kelvin.

$V_{\text{corrigido}}$: volume corrigido para temperatura de 20°C, em mL.

Para o tratamento dos dados foram utilizados somente os valores de volume corrigidos.

Após cada medida de variação de nível do tubo intermediário foi realizado teste de chama, abrindo-se a válvula e dando ignição com uso de isqueiro. Este teste foi usado como indicativo da presença de metano em concentrações suficientes para entrar em combustão e gerar chama permanente, assim houve diferenciação entre volume produzido de biogás inflamável e não-inflamável.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Duas bateladas seguidas de experimentos foram executadas, em que a segunda foi executada em decorrência dos resultados da primeira. Nas duas bateladas de experimentos o fator avaliado é a proporção mássica de LCG (%) na mistura deste com LTJ. Os experimentos foram executados sem adição

de inóculo e sem controle da temperatura em um valor fixo. Porém, os valores de temperatura ambiente na sala em que residiu os digestores foram registrados a cada medida de volume de biogás gerado. A temperatura mínima, média e máxima, em °C, ao longo da execução da primeira e segunda batelada de experimentos foram: 28,1|30,7|34,2 e 28,3|29,5|30,3, respectivamente. Estes valores encontram-se dentro da faixa de condições mesofílicas (20-45 °C).

Na primeira batelada de experimentos estudou-se o processo de digestão anaeróbia nas seguintes proporções de LCG: 0 (controle), 1,25, 5 e 10% em massa. A partir dos resultados deste conjunto de experimentos decidiu-se realizar a segunda batelada em proporções de LCG mais elevadas: 0 (controle), 10, 20 e 50%. A composição dos resíduos LTJ e LCG da primeira etapa era diferente da composição dos resíduos LTJ e LCG da segunda etapa, pois cada coleta foi realizada em momentos diferentes e estes resíduos apresentam, no local onde são gerados, composições variáveis ao longo do tempo.

Os experimentos de digestão anaeróbia foram executados ao longo de 40 dias aproximadamente. A observação do tubo intermediário de cada digestor foi realizada diariamente e as medições foram realizadas quando havia variação de nível. A partir dos valores de volume (corrigidos para 20°C, de acordo com equação 5) de biogás produzido em certo intervalo de tempo, determinaram-se para cada unidade experimental (digestor) o volume cumulativo de biogás, VCB (em mL) e o potencial de produção de biogás, PPB (em mL / dia / g de SV adicionado).

Em cada nível do fator proporção mássica de LCG foram realizadas 4 repetições. No conjunto da primeira batelada, então, deveriam haver 4x4 unidades experimentais (digestores). Dentre estes, porém, dois apresentaram vazamentos: um no nível de 1,25% e outro, no 5%. Portanto, houve perda de dois pontos experimentais. No conjunto da segunda batelada todos não apresentaram defeitos, havendo 4x4 unidades experimentais.

ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para comparação entre as médias dos experimentos da primeira batelada, tanto para o parâmetro VCB quanto para PPB, realizaram-se análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, ao nível de 5%, para identificar entre quais níveis de adição de LCG haviam diferenças significativas. Para estas análises e construção das curvas de produção cumulativa de biogás inflamável e do gráfico de variação do potencial de produção de biogás versus proporção mássica de LCG (dados da primeira batelada) foram utilizados pacotes estatísticos do software livre R (CORE TEAM, 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeira batelada de experimentos

A tabela 1 a seguir mostra as caracterizações dos resíduos LTJ e LCG coletados, assim como das misturas preparadas entre ambos.

Tabela 1

Caracterizações dos resíduos LTJ, LCG e das misturas entre ambos

Primeira Batelada de Experimentos					
Substratos	umidade %	ST %	SV %	% LCG (com base em SV)	massa de SV / 400g
LCG	75 ± 2	25 ± 2	24,8 ± 1,5	-	-
LTJ (0%-controle)	71 ± 1	29 ± 1	10,1 ± 0,4	0	40,45
1,25% LCG	71	29	10	3	41,18
5% LCG	71	29	11	11	43,39
10% LCG	71	29	12	21	46,33

LCG: lodo de caixa de gordura; LTJ: lodo de tanque de jacaré; ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; Dados que não apresentam ± um desvio padrão foram determinados a partir dos dados experimentais obtidos para os parâmetros.

O resíduo LCG apresentou maior porcentagem de SV (24,8%), sendo, portanto, mais rico em matéria orgânica em relação ao LTJ. Por isso a adição em proporções mássicas crescentes de LCG às misturas, torna a quantidade de carga orgânica em cada biodigestor maior, como mostrado na última coluna. E a composição, com base em SV (penúltima coluna),

apresenta maior valor em relação a composição mássica total (da primeira coluna).

A seguir, na tabela 2 estão os dados de pH inicial e final, obtidos antes e após a execução da primeira batelada de experimentos de digestão anaeróbia. A degradação de triglicerídeos libera ácidos graxos de cadeia longa, e são responsáveis pelo baixo pH encontrado para LCG (4,20) em relação a LTJ (6,84). O valor de pH do substrato LTJ estava na faixa de pH ótimo para o processo de digestão anaeróbia 6,80-7,20 (YALCINKAYA; MALINA JR, 2015a e 2015b) e mesmo com adição crescente de LCG o pH não foi alterado significativamente para fora daquela faixa.

Tabela 2

Valores de pH iniciais e finais

Primeira Batelada de Experimentos		
Substratos	pH _{inicial}	pH _{final}
LCG	4,20 ± 0,11	-
LTJ (0%-controle)	6,84 ± 0,04	8,10 ± 0,08
1,25% LCG	6,80 ± 0,08	8,07 ± 0,06
5% LCG	6,93 ± 0,04	8,10 ± 0,00
10% LCG	6,21 ± 0,08	8,00 ± 0,14

Verifica-se na tabela que o pH aumentou após o processo de digestão anaeróbia para valores em torno de 8,0. Este aumento deve-se a degradação de aminoácidos e proteínas que leva à formação de amônia (NH₃) (YALCINKAYA; MALINA JR, 2015a).

A figura 2 apresenta as curvas de produção cumulativa de biogás ao longo de 40 dias para todas as unidades experimentais da primeira batelada.

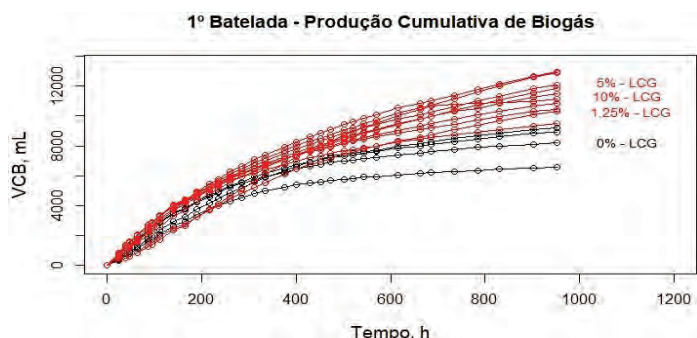


Figura 2: Produção Cumulativa de Biogás; VCB – volume cumulativo de biogás produzido versus tempo (h); em vermelho estão as curvas de unidades experimentais que receberam substrato com LCG; em preto estão as curvas das unidades experimentais que receberam LTJ somente (0% de LCG-controle).

Todos os experimentos da primeira batelada geraram biogás inflamável logo no início do processo, respondendo positivamente ao teste de chama logo após a primeira medida de volume. É nítido neste conjunto de experimentos que a adição de cossustrato, LCG, afetou positivamente a produção de biogás inflamável. Obteve-se o maior valor médio de VCB na proporção de 5%. Para se avaliar melhor estes resultados, construiu-se as curvas médias representando cada nível de porcentagem de LCG. A figura 3 mostra este gráfico.

Os valores de VCB final representam o volume total médio produzido nos experimentos. Analisando apenas a primeira batelada, percebe-se que com crescente proporção de LCG (0, 1,25 e 5%) aumentou-se a produção de biogás inflamável (8216, 10246 e 12028 mL, respectivamente). Porém, da proporção de 5 para 10%, há uma leve queda de produção, de 12028 para 11655 mL.

1ª Batelada - Produção Cumulativa Média por Tratamento

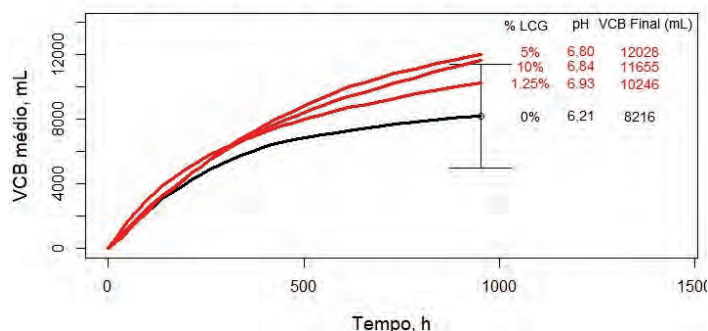


Figura 3: Curvas cumulativas médias de produção de biogás em cada nível (ou tratamento) do fator proporção mássica de LCG; em vermelho estão as curvas cumulativas médias geradas na digestão de substratos com LCG; em preto está curva cumulativa média do controle (0% LCG).

O cossustrato LCG ao ser incorporado ao substrato aumenta a diversidade e quantidade de nutrientes, além disto é rico em lipídeos que apresenta alto conteúdo energético e alta biodegradabilidade, portanto, é capaz de aumentar a atividade microbiológica, aumentando o volume de biogás inflamável produzido. Porém a introdução deste tipo de rejeito, no sistema digestor, além de certos limites pode trazer efeitos negativos. Noutsopoulos et. al (2013) e Champagne, Li e Anderson (2011), em seus trabalhos, atribuíram o efeito inibitório deste tipo de cossustrato

ao desequilíbrio causado pelo acúmulo de ácidos orgânicos voláteis. Nos estudos de Yalcinkaya e Malina (2015a e b) e de He, Zhu e Hsueh (2011), o efeito inibitório a partir de determinadas proporções de cossustrato, rico em lipídeos, foi atribuído à presença, em altas concentrações, de ácidos graxos de cadeia longa que se adsorvem nas paredes celulares atrapalhando a troca de massa dos microrganismos metanogênicos.

No gráfico anterior, há a representação do intervalo de confiança, ao nível de 95%, para o valor de VCB médio final do controle. Observa-se que o VCB médio final nas proporções de 5 e 10% de LCG estão fora deste intervalo, indicando que os experimentos executados nestas condições geraram resultados significativamente maiores em relação ao controle. A adição de 1,25%, embora aparentemente superior ao controle, não apresentou efeitos significativos. A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey (ambos ao nível de 5% de significância), confirmaram estas observações. A ANOVA apontou que há diferenças de médias e o teste de Tukey mostrou que os resultados de VCB encontrados nas proporções de 5 e 10% são similares, porém significativamente maiores em relação ao controle.

Na tabela 1, verifica-se que nos digestores dos experimentos executados na proporção de 5% LCG, a quantidade de SV (matéria orgânica) adicionada, última coluna da tabela, foi igual a 43,39 g e, portanto, cerca de 7,3% maior em relação ao controle (40,45 g). Esta diferença de carga orgânica explicaria um aumento porcentual com valor similar (em torno de 7,3%) na produção cumulativa de biogás. Porém o valor de VCB médio final dos experimentos executados na proporção de 5% (12028 mL) foi 46,4% maior em relação ao controle (8216 mL). Isto mostra o efeito da qualidade do cossustrato, LCG, em intensificar a produção de biogás inflamável.

Os valores de VCB final (valores da ponta das curvas no gráfico da figura 2) foram normalizados em relação ao tempo (em dias) e às massas de SV adicionadas nos digestores anaeróbios

(última coluna da tabela 1), obtendo-se os valores de PPB. O gráfico da figura 4 abaixo mostra estes dados.

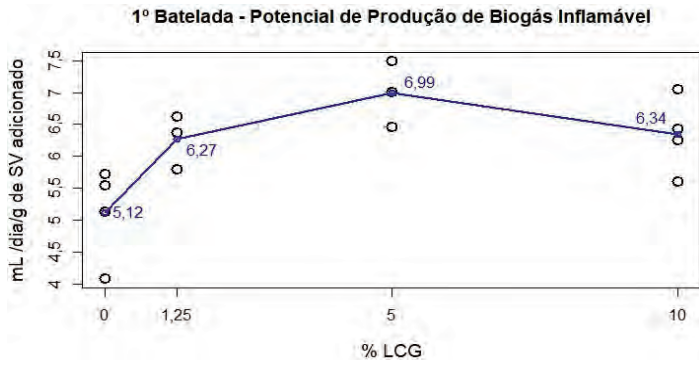


Figura 4: Potencial de produção de biogás inflamável, em mL / dia / g de SV adicionado, nos experimentos de biodigestão executados nas proporções 0, 1,25, 5 e 10% de LCG; em azul estão os valores médios de PPB.

Para os experimentos executados nas proporções 1,25 e 5% de LCG há somente três pontos porque dois digestores apresentaram vazamentos.

A análise de variância mostrou, ao nível de 5% de significância, que havia diferenças de médias. E o teste de Tukey mostrou que o valor médio de PPB obtido na proporção de 5% LCG (6,99 mL / dia / g de SV adicionado) foi o único estatisticamente maior em relação ao controle. Não houve diferenças significativas entre os valores de PPB obtidos nas demais proporções e o controle. Assim a adição de LCG na proporção de 5% (11,44% com base em SV) representa a melhor condição para produção de biogás inflamável. Através deste gráfico, nota-se claramente o efeito positivo de adição de LCG. Além disto, mostra-se o declínio de PPB quando se altera a proporção de 5 para 10%, o que indica possível surgimento de efeito inibitório, devido ao excesso de ácidos graxos livres de cadeias longas que atrapalham o transporte de matéria através das membranas celulares dos microorganismos, visto que nestas podem se adsorver.

Segunda batelada de experimentos

Como os resultados gerados na primeira batelada de experimentos, indicaram que há declínio de VCB e PPB na proporção de 10%, decidiu-se avaliar melhor a digestão anaeróbia do substrato com adições

de LCG em maiores proporções. Para realização da segunda batelada de experimentos coletaram-se novamente os resíduos LTJ e LCG. Os resultados das caracterizações destes e das misturas formadas estão na tabela 3 a seguir.

Tabela 3

Caracterização dos resíduos LTJ, LCG e das misturas entre ambos.

Segunda Batelada de Experimentos						
Substratos	umidade %	ST %	SV %	% LCG (com base em SV)	pH _{total}	massa de SV / 400g
LCG	34 ± 2	66 ± 2	65,5 ± 0,1	-	4,40 ± 0,14	-
LTJ (0%-controle)	53 ± 2	47 ± 2	9 ± 2	0	11,40 ± 0,71	34,08
10% LCG	51	49	14	46	8,70 ± 0,14	56,88
20% LCG	49	60	20	66	8,50 ± 0,00	79,67
50% LCG	43	57	37	88	7,15 ± 0,07	148,06

LCG: lodo de caixa de gordura; LTJ: lodo de tanque de jacaré; ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; Dados que não apresentam ± um desvio padrão foram determinados a partir dos dados experimentais obtidos para os parâmetros.

Neste segundo conjunto de experimentos, a diferença nos valores de SV entre LTJ e LCG (9 e 65,5%) foi maior do que a diferença entre estes dois resíduos coletados na primeira batelada (10,1 e 24,8%). Por isso a diferença entre as proporções expressas com base na massa total (0, 10, 20 e 50%) e com base em SV (0, 46, 66, e 88 %) é maior em relação ao conjunto da primeira batelada.

LCG coletado na segunda etapa apresentou valor de pH semelhante ao coletado na primeira, 4,40 e 4,20, respectivamente. Porém, o resíduo LTJ apresentou valor de pH elevado, 11,40. Este valor não está dentro da faixa ótima do processo de digestão anaeróbia, e por isso como será visto adiante, a produção de biogás foi negativamente afetada. O funcionário da empresa reportou que haviam adicionado aos tanques cal virgem (óxido de cálcio, CaO) para sedimentação de material particulado, três dias antes da realização da coleta do material. Esta informação extra explica o elevado valor de pH de LTJ. Visto que LCG possui caráter mais ácido, a adição deste em proporções crescentes, provocou diminuição no pH das misturas, de 11,40 na proporção 0% para 7,15 na proporção de 50% de LCG (valor este dentro

das condições ótimas de pH). A figura 5, a seguir, mostra as curvas médias de VCB obtidas para os experimentos controle (linha reta preta, sem inclinação, pois a produção de biogás foi nula), 20% e 50% de LCG.

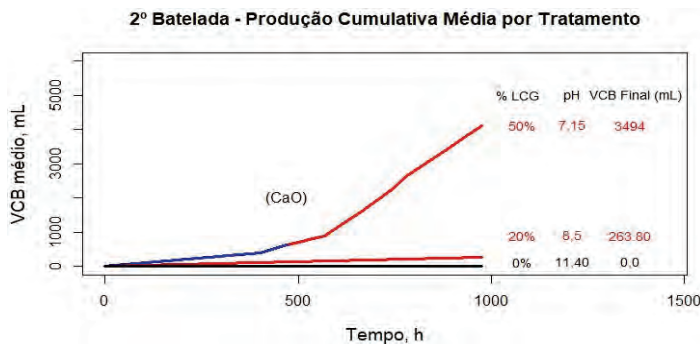


Figura 5: Curvas cumulativas médias de produção de biogás em cada nível (ou tratamento) do fator proporção mássica de LCG; em vermelho estão as curvas cumulativas médias geradas na digestão de substratos com LCG; em preto está curva cumulativa média do controle (0% LCG); em azul parte da curva cumulativa média que representa a produção de biogás não inflamável.

Os substratos 0% (LTJ) e 10% de LCG não produziram biogás ao longo de todo período experimental. Na primeira batelada de experimentos LTJ (controle) havia produzido em média 8216 mL de biogás inflamável e o pH inicial encontrado foi de 6,84, dentro da faixa ótimo do processo de digestão. Isto sugere que o rendimento nulo observado nos experimentos realizados na proporção de 0 e 10% pode ser atribuído ao elevado valor de pH dos substratos, 11,40 e 8,70, respectivamente.

Na figura 5, observa-se que os experimentos realizados na proporção de 20% apresentaram VCB médio final ínfimo, de 263,80 mL. O pH do substrato com 20% de LCG foi de 8,5, e, portanto, ainda fora da faixa ótima.

A adição de LCG na proporção de 50% foi suficiente para estabelecer um valor de pH dentro da faixa ótima de 6,8-7,20, implicando no aumento de produção de biogás. No entanto, a produção de biogás inflamável (teste positivo de chama), de acordo com a figura 5, teve início somente no vigésimo terceiro dia. Em azul estão os valores de VCB médio relativos à produção de biogás não inflamável. O VCB médio final de 3494 mL representa o volume cumulativo de biogás

inflamável produzido ao longo de todo período experimental (descontado o período em azul). Este valor é muito inferior aos valores médios encontrados nos experimentos da primeira batelada. Sugere-se que a adição de LCG na proporção de 50% contrabalanceou o efeito negativo do elevado pH, por isso apresentou melhor resultado em relação aos outros tratamentos da segunda batelada, mas introduziu mais ácidos graxos de cadeia longa nos digestores (que apresentam efeitos inibitórios), por isso o rendimento em biogás não foi comparável ao conjunto de experimentos realizados na etapa anterior.

Devido ao surgimento do efeito do pH, não foi possível estudar isoladamente o efeito da adição de LCG em proporções mais elevadas, que era inicialmente o objetivo desta última batelada de experimentos. No entanto, ganhou-se mais informações com relação ao sistema quando em condições drásticas de pH elevado.

CONCLUSÃO

LCG apresentou, em geral, caráter mais ácido e maior teor de matéria orgânica, dado pela composição em SV, em relação a LTJ. Os dados de VCB médio final (12028 mL) e PPB (6,99 mL/dia/g de SV adicionado) gerados na primeira batelada de experimentos indicaram que a mistura com 5% de LCG (11,44% quando expressa com base em SV), representa a melhor proporção para produção de biogás inflamável.

Os experimentos realizados na segunda batelada indicaram que em valores de pH acima de 8,00 a produção de biogás inflamável é extremamente reduzida. Porém a adição de 50% de LCG contrabalanceou os efeitos negativos, diminuindo o pH para dentro da faixa ótima, promovendo produção de biogás, que apresentou teste positivo de chama somente no vigésimo terceiro dia de digestão. O VCB médio final de 3494 mL foi maior dentro do conjunto de experimentos da segunda batelada, porém abaixo de todos os resultados encontrados na primeira.

Embora a adição de LCG na proporção de 50% tenha contraposto o efeito do pH, introduziu também ácidos graxos de cadeia longa (em inglês LCFA, long chain fatty acids), responsáveis por efeitos inibitórios. Isto explica a menor produção de biogás inflamável em relação a todos experimentos da primeira etapa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARRERE, H.; RAFRAFI, Y.; BATTIMELLI, A.; TORRIJOS, M.; DELGENES, J. P.; MOTTE C. Improving methane production the during codigestion of waste-activated sludge and fatty wastewater: Impact of thermo-alkaline pretreatment on batch and semi-continuous process. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 404-409, 2012.
- CHAMPAGNE, Pascale; LI, Chenxi; ANDERSON, Bruce C. Evaluating and modeling biogas production from municipal fat, oil, and grease and synthetic kitchen waste in anaerobic co-digestions. **Bioresource Technology**, v.102, p.9471-9480, 2011.
- CORE TEAM; R. **A language and environment for statistical computing**; R Foundation for Statistical Computing, Austria, 2017.
- GROSSE, A.; NECZAJ, E. Enhancement of biogas production from sewage sludge by addition of grease trap sludge. **Energy Conversion and Manegement**, v. 125, p.301-308, 2016.
- HE, Q.; ZHU, Z.; HSUEH, M. K.; Enhancing biomethanation of municipal waste sludge with grease trap waste as co-substrate. **Renewable Energy**, v. 36, p. 1802-1807, 2011.
- LEMUS, G. R.; LAU, A. K.; BRANION, R. M. R.; LO, K. V. Bench-scale study of the biodegradation of grease trap sludge with yard trimmings or synthetic food waste via composting. **Journal of Environmental Engineering Science**. v.3, p.485, 2004.
- LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J.; Biocombustíveis: 1. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012. Vol 1, p. 311-352.
- LUOSTARINEN, S.; LUSTE, S.; SILLANPÄÄ, M. Increased biogás production at waste water treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from meat processing plant. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 79-85, 2009.
- NOUSOPOULOS, C.; MAMAI, D.; ANTONIOU, K.; AVRAMIDES, C.; OIKONOMOPOULOS, P.; FOUNTOULAKIS, I. Anaerobic co-digestion of grease sludge and sewage sludge: The effect of organic loading and grease sludge content. **Bioresource Technology**, v. 131, p.452-459, 2013.
- REIS, André Luiz Queiroga; DE FIGUEIREDO, Gesivaldo Jesus Alves; DOS SANTOS, Márcia de Lourdes Bezerra; DOS SANTOS, Sérgio Ricardo Bezerra, Uso de Um Digestor Anaeróbico Construído com Materiais Alternativos para Contextualização do Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v.31, p. 265-267, 2009.
- REZENDE, Maria Olímpia de O.; LANDGRAF, Maria Diva; DORES-SILVA, Paulo R. Processo de Estabilização de Resíduos Orgânicos: Vermicompostagem versus Compostagem. **Química Nova**, v. 36, p. 640-645, 2013.
- YALCINKAYA, Sedat; MALINA JR, Joseph, F. Model development and evaluation of methane potential from anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge and un-dewatered grease trap waste. **Waste Management**, v.40, p.53-62, 2015.
- YALCINKAYA, Sedat; MALINA JR, Joseph, F. Anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge and un-dewatered grease trap waste for assessing direct feed of grease trap in municipal digesters. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.104, p.490-497, 2015.